

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001111074 A**

(43) Date of publication of application: **20.04.01**

(51) Int. Cl.

H01L 31/04
// H01L 21/205

(21) Application number: **2000046345**

(22) Date of filing: **23.02.00**

(30) Priority: **03.08.99 JP 11219998**

(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**

(72) Inventor: **YAGI SHIGERU**
SUZUKI SEIJI

(54) SEMICONDUCTOR ELEMENT AND SOLAR BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor element and a solar battery at a low cost which have high efficiency, safety and long life.

SOLUTION: In this semiconductor element, a compound semiconductor layer containing nitride based compound semiconductor composed of at

least one element selected out of at least Al, Ga and In, and nitrogen element is formed as a window layer on a semiconductor substrate. In this solar battery, a compound semiconductor layer containing nitride based compound semiconductor expressed by a composition formula $AlXGaYInZNW$, where X, Y, Z and W show composition ratio, and satisfy $0.8 \leq (X+Y+Z)/W \leq 1.2$ and $0.1 \leq Z/(X+Y+Z) \leq 1.0$ is formed on a semiconductor substrate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-111074
(P2001-111074A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード^{*}(参考)

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 21/205

// H 0 1 L 21/205

31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-46345(P2000-46345)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(31) 優先権主張番号 特願平11-219998

(32) 優先日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 八木 茂

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 鈴木 星児

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体素子及び太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 低コストで、高効率であり、しかも安全で長寿命な半導体素子及び太陽電池を提供すること。

【解決手段】 半導体基板上に、少なくともAl, Ga及びInから選択される1以上の元素と窒素元素とからなる窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を窓層として形成したことを特徴とする半導体素子である。また、半導体基板上に、組成式が $Al_xGa_yIn_zN_w$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を有し、該X, Y, Z及びWは組成比を表し、 $0.8 \leq (X+Y+Z)/W \leq 1.2$ 、かつ、 $0.1 \leq Z/(X+Y+Z) \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする太陽電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に、少なくともAl, Ga及びInから選択される1以上の元素と窒素元素とからなる窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を窓層として形成したことを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 前記化合物半導体層が、水素及び／又はハロゲン元素を0.1～40atom%含有する請求項1に記載の半導体素子。

【請求項3】 前記半導体基板がp型の伝導型を示し、かつ、前記化合物半導体層が、C, Si, Ge及びSnから選択される1以上の元素を含有する請求項1又は2に記載の半導体素子。

【請求項4】 前記半導体基板がn型の伝導型を示し、かつ、前記化合物半導体層が、Be, Mg, Ca, Zn及びSrから選択される1以上の元素を含有する請求項1又は2に記載の半導体素子。

【請求項5】 前記半導体基板が、シリコンからなる請求項1から4のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項6】 前記シリコンが、結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、又は非晶質シリコンである請求項5に記載の半導体素子。

【請求項7】 前記半導体基板が、周期率表におけるIIA族元素から選択される1以上の元素と、P及び／又はAsとからなる請求項1から4のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項8】 前記半導体基板が、Cuを含むカルコパイト系化合物からなる請求項1から4のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項9】 前記半導体基板と化合物半導体層との間に、Inを含む中間層を有する請求項1から8のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項10】 前記中間層が、In濃度の異なる複数の層からなる請求項9に記載の半導体素子。

【請求項11】 前記In濃度の異なる複数の層が、光の入射方向に向かってIn濃度が低くなっている請求項10に記載の半導体素子。

【請求項12】 前記化合物半導体層及び中間層が、それぞれ、C, Si, Ge及びSnから選択される1以上の元素を含み、かつ、前記中間層に含まれる前記元素の濃度が、前記化合物半導体層に含まれる前記元素の濃度より低い請求項9から11のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項13】 前記化合物半導体層及び中間層が、それぞれ、Be, Mg, Ca, Zn及びSrから選択される1以上の元素を含み、かつ、前記中間層に含まれる前記元素の濃度が、前記化合物半導体層に含まれる前記元素の濃度より低い請求項9から11のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項14】 前記化合物半導体層及び中間層が、6

記載の半導体素子。

【請求項15】 半導体基板上に、組成式が $Al_xGa_yIn_zN_w$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を有し、該X, Y, Z及びWは組成比を表し、 $0.8 \leq (X+Y+Z)/W \leq 1.2$ 、かつ、 $0.1 \leq Z/(X+Y+Z) \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする太陽電池。

【請求項16】 基板上に、少なくとも、組成式が $Al_{X1}Ga_{Y1}In_{Z1}N_{W1}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層、及び組成式が $Al_{X2}Ga_{Y2}In_{Z2}N_{W2}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層をこの順に有し、前記X1, Y1及びZ1は組成比を表し、 $0.6 \leq Z1/(X1+Y1+Z1) \leq 1.0$ を満たし、前記X2, Y2及びZ2は組成比を表し、 $0 \leq Z2/(X2+Y2+Z2) \leq 0.9$ を満たし、かつ、Z1及びZ2が $Z2 \leq Z1$ を満たすことを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に新規な化合物半導体層を窓層として設けた半導体素子及び太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光半導体素子の研究が盛んに行われているが、光子の電気への変換においては、半導体素子の内部の活性領域で電荷発生が効率よく行われることが重要であり、その条件として活性領域に利用すべき光が効率よく入射することが必要である。通常の半導体接合を用いた半導体素子は、可視光に感度を有する半導体で形成されているため、吸収係数の大きい短波長領域では活性層に光が到達せず、電荷発生に寄与しないため短波長の感度が低下してしまう。

【0003】そのため空乏層を形成する半導体のうち、空乏層の光入射側は透明であるのが望ましく、現在a-SiCxが最良の窓材として提案されている。しかし、a-SiCxはC組成が多くなるほど可視光の透過率が多くなるが、特に光学ギャップが2.0eV以上(620nm)になると、急速に光導電特性や電荷輸送能が低下するため、完全に短波長域の光を有効に利用することはできないという問題があった。また、窓層として透明金属酸化物を用いた例があるが、これは透明電極の機能を付与したものであり、活性層を形成する半導体層は可視光に吸収のある材料の組み合わせによって形成されるため、窓層の下の半導体層による短波長域の感度低下は同様に発生し問題となっていた。

【0004】更に、半導体を用いた光子の電気エネルギーへの変換においては、光学ギャップよりも大きいエネルギーを持つ光子のエネルギーは、格子振動のエネルギーとして損失となるため、照射される光の波長と光学ギ

る半導体の積層構成が検討されている。しかしながら、大面積化に必要な半導体素子の短波長領域に使用できる半導体はなく、太陽の輻射エネルギーの最も強い500nmより短波長では、前述の光の入射効率の低下とともに光子エネルギーの損失が特に大きく、エネルギー変換効率にとって大きな問題であった。

【0005】短波長に使用できるワイドバンドギャップ半導体としては、近年、窒化物系化合物半導体が注目されている。しかしながら、この半導体で発光素子や紫外線センサー等の半導体素子が実用化されているが、サファイア基板を用い1000℃という高温で作製された単結晶膜であり、価格や面積の点から例えば太陽電池等の半導体素子として利用することはできないという問題があった。また、これらの窒化物系化合物半導体結晶は基板との界面にGaNやAlNやZnOバッファ層等を設けたものであり、例えば太陽電池等の半導体素子として機能させるための別の半導体との間に半導体接合を形成することができない等の問題があった。

【0006】一方、近年、地球大気へのCO₂の増加による地球の温暖化の懸念が増加するにつれて、クリーンなエネルギーの要求が強く増加しており、中でも太陽電池は、無尽蔵とも言える太陽のエネルギーを利用できるエネルギー源として最も期待されている。これまでに結晶・非晶質シリコン系太陽電池やGaAsやInP等のIII-V族化合物半導体による太陽電池が実用化されている。エネルギー全体のクリーン化に寄与するためには、できるだけ使用電力を太陽電池でまかなうことが必要である。そのためには太陽電池の変換効率をできるだけ増大させることが重要である。

【0007】上述した通り、光エネルギーの電気への変換においては、その理論効率は使用されている半導体の光学ギャップによって決定される。つまり太陽電池に入射されたある波長の光のエネルギーのうち、光学ギャップ以上のエネルギーは格子振動等により損失となる。従って、光学ギャップに相当する波長から高エネルギー、つまり短波長になればなるほどエネルギー損失率が増加することになる。太陽光のスペクトルは大気圏外と地上では異なるものの、その放射エネルギーのピークは400～600nm（光学ギャップとして3.5～2.5eV）にある。結晶シリコンは光学ギャップが1.1eV、GaAsは1.4eVで、それぞれ約1100nmと866nmに相当し、赤外領域の光も電気に変換することができるが、このような半導体では、この太陽放射エネルギーのピーク波長帯でのエネルギー損失が大きい。

【0008】更に、実際の理論効率には、光半導体の感度の波長依存性も考慮する必要がある、通常短波域で感度が低下するため、この波長域では更にエネルギー損失が大きくなる。また、GaAsは結晶シリコンに比較す

る0%程度と比較的高いが、基板のコストがSiに比べて30倍以上であり、また単結晶基板の大きさが限られるため広範な展開には向かない。GaAsは直接遷移型半導体であり、吸収が強く起電力素子としては薄膜で済む。このため低コストのSi上にGaAsを形成する方法が試みられているが、変換効率的にはSiとGaAsとでは光学ギャップが近く、相方の半導体による吸収領域を充分生かすことにはならない。また、ヘテロ成長が難しいという問題がある。

【0009】また、タンデム構造として太陽エネルギーの利用効率を上げることも試みられているが、タンデム化するためにはダイオード構成を持つ一つの活性領域に隣接して別のダイオード構成を持つ活性領域を形成する必要がある。更に、これらの界面で正孔と電子とは再結合によって消滅する必要がある、このためにはこの界面で伝導型の異なる隣り合う層により障壁を形成する必要がある、伝導型を制御する元素の濃度、種類を膜の成長界面で急峻に作製する必要があるが、これまでの結晶成長においては高温で成長するため充分急峻な界面を形成することができなかった。このため太陽光のエネルギーを十分に生かしきれなかった。

【0010】また、アモルファス水素化シリコンは、結晶SiやGaAsに比べ光学ギャップが大きく、可視域の太陽エネルギースペクトルにより近づくものの、結晶Siに比べ光入射側の吸収が大きく、吸収損失と共に400～500nmの理論変換効率は低く、逆に太陽放射エネルギーの大きな部分を占める赤外域の光を吸収できないという問題がある。更に理論効率の限界の他に、現実には強い光の照射によって光電変換効率が低下する光劣化現象があり、強い実用的なレベルでの太陽光の照射によって得られる変換効率は10%程度にとどまっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低コストで、高効率であり、しかも安全で長寿命な半導体素子及び太陽電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 半導体基板上に、少なくともAl、Ga及びInから選択される1以上の元素と窒素元素とからなる窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を窓層として形成したことを特徴とする半導体素子である。

<2> 前記化合物半導体層が、水素及び／又はハロゲン元素を0.1～40atom%含有する前記<1>に記載の半導体素子である。

<3> 前記半導体基板がp型の伝導型を示し、かつ、前記化合物半導体層が、n型の伝導型を示すことを特徴とする半導体素子である。

括される1以上の元素を含有する前記<1>又は<2>に記載の半導体素子である。

<4> 前記半導体基板がn型の伝導型を示し、かつ、前記化合物半導体層が、Be、Mg、Ca、Zn及びSrから選択される1以上の元素を含有する前記<1>又は<2>に記載の半導体素子である。

<5> 前記半導体基板が、シリコンからなる前記<1>から<4>のいずれかに記載の半導体素子である。

<6> 前記シリコンが、結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、又は非晶質シリコンである前記<5>に記載の半導体素子である。

<7> 前記半導体基板が、周期率表におけるIIIA族元素から選択される1以上の元素と、P及び／又はAsとからなる前記<1>から<4>のいずれかに記載の半導体素子である。

<8> 前記半導体基板が、Cuを含むカルコパイライト系化合物からなる前記<1>から<4>のいずれかに記載の半導体素子である。

【0013】<9> 前記半導体基板と化合物半導体層との間に、Inを含む中間層を有する前記<1>から<8>のいずれかに記載の半導体素子である。

<10> 前記中間層が、In濃度の異なる複数の層からなる前記<9>に記載の半導体素子である。

<11> 前記In濃度の異なる複数の層が、光の入射方向に向かってIn濃度が低くなっている前記<10>に記載の半導体素子である。

<12> 前記化合物半導体層及び中間層が、それぞれ、C、Si、Ge及びSnから選択される1以上の元素を含み、かつ、前記中間層に含まれる前記元素の濃度が、前記化合物半導体層に含まれる前記元素の濃度より低い前記<9>から<11>のいずれかに記載の半導体素子である。

<13> 前記化合物半導体層及び中間層が、それぞれ、Be、Mg、Ca、Zn及びSrから選択される1以上の元素を含み、かつ、前記中間層に含まれる前記元素の濃度が、前記化合物半導体層に含まれる前記元素の濃度より低い前記<9>から<11>のいずれかに記載の半導体素子である。

<14> 前記化合物半導体層及び中間層が、600℃以下で作製される前記<9>から<13>のいずれかに記載の半導体素子である。

【0014】<15> 半導体基板上に、組成式が $A_1XGaYInZN_W$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を有し、該X、Y、Z及びWは組成比を表し、 $0.8 \leq (X+Y+Z)/W \leq 1.2$ 、かつ、 $0.1 \leq Z/(X+Y+Z) \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする太陽電池である。

<16> 基板上に、少なくとも、組成式が $A_1X_1GaY_1In_1ZN_1W_1$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を有し、該X₁、Y₁、Z₁及びW₁は組成比を表し、 $0.8 \leq (X_1+Y_1+Z_1)/W_1 \leq 1.2$ 、かつ、 $0.1 \leq Z_1/(X_1+Y_1+Z_1) \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする太陽電池である。

W₂で表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層をこの順に有し、前記X₁、Y₁及びZ₁は組成比を表し、 $0.6 \leq Z_1/(X_1+Y_1+Z_1) \leq 1.0$ を満たし、前記X₂、Y₂及びZ₂は組成比を表し、 $0 \leq Z_2/(X_2+Y_2+Z_2) \leq 0.9$ を満たし、かつ、Z₁及びZ₂が $Z_2 \leq Z_1$ を満たすことを特徴とする太陽電池である。

【0015】更に、前記課題を解決するための手段は、以下の態様が好ましい。

<17> 前記半導体基板が、結晶シリコンからなる前記<15>に記載の太陽電池である。

<18> 前記化合物半導体層が、水素を含有する前記<15>又は<17>に記載の太陽電池である。

<19> 光入射側に向かって光学ギャップが大きくなるように、基板上に、前記化合物半導体層を含む2以上の化合物半導体層を有し、かつ、前記基板の伝導型と前記基板に接する化合物半導体層の伝導型とが異なる前記<16>に記載の太陽電池である。

<20> 前記基板が結晶シリコンからなる前記<16>又は<19>に記載の太陽電池である。

<21> 前記化合物半導体層が、水素を含有する前記<16>、<19>及び<20>のいずれかに記載の太陽電池である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【半導体素子】本発明の半導体素子は、半導体基板上に、少なくとも化合物半導体層を有し、更に必要に応じて、その他の層や電極等を有してなる。

【0017】（半導体基板）本発明で用いられる基板は、半導体基板であれば特に制限はないが、シリコン基板、周期率表におけるIIIA族元素から選択される1以上の元素と、P及び／又はAsとからなる基板、Cuを含むカルコパイライト系化合物からなる基板が好ましく挙げられる。これらは、p型伝導性であっても、n型伝導性であってもよい。前記シリコン基板としては、結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、非晶質シリコン等が挙げられる。また、前記周期率表におけるIIA族元素から選択される1以上の元素と、P及び／又はAsとからなる基板としては、例えば、GaAs、GaAlAs、GaAlP、GaP、AlGaP、InP、InGaP、InAlP等が挙げられる。これによって、短波長域の光吸収を完全に利用することができ、理論効率に近づけることができる。また、前記Cuを含むカルコパイライト系化合物からなる基板としては、例えば、CuInSe₂、CuInS₂、CuGaSe₂、CuInGaSe₂等のp型のカルコパイライト化合物半導体を使用することができる。更に、CdS、CdSe、CdTe等のII-VI化合物半導体を使用することもできる。

【0018】（化合物半導体層）前記化合物半導体層は、窒化物系化合物半導体含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。前記窒化物系化合物半導体は、少なくともAl、Ga及びIn（以下、これら3元素をまとめて「IIIA族元素」と呼ぶことがある。）から選択される1以上の元素と窒素元素とからなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。前記化合物半導体層は、窓層としての役割を有する。ここで、窓層とは、前記半導体基板に対して、あるいは前記半導体基板上に中間層を有する場合には該中間層に対して、半導体接合を形成可能な層であって、かつ、半導体基板あるいは中間層の光吸収の長波長端よりも短波長の光を透過することができる層をいう。該短波長の光を透過することによって、高効率な半導体素子を得ることができる。また、更に窓層は、該窓層において吸収した光を電気に変換する役割を果たしてもよい。

【0019】前記化合物半導体層には、伝導型を制御する元素をドーピングすることができるが、その詳細については、本発明の太陽電池の説明における段落番号【0049】～【0054】と同様である。特に、p型の半導体基板に対しては、前記化合物半導体層には、n型伝導性を示すC、Si、Ge及びSnから選択される1以上の元素を含有させることが好ましい。また、n型の半導体基板に対しては、前記化合物半導体層には、p型伝導性を示すBe、Mg、Ca、Zn及びSrから選択される1以上の元素を含有させることが好ましい。これにより、結晶あるいは微結晶の化合物半導体層と前記p型又はn型の半導体基板との間に半導体接合を形成することができる。この接合部によって光起電力を発生させることができる。これらの化合物半導体層は下の半導体基板に比ベワイドバンドギャップ半導体であるが、半導体接合部の活性部に効率よく短波長の光を入射させるためには、Al及び／又はGaと窒素とからなる窒化物系化合物半導体であっても、AlとGaのほかにInを含有させることもできる。IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比は、 $0 < \text{In} / (\text{Al} + \text{Ga} + \text{In}) < 0.1$ の範囲でもよい。

【0020】このように、半導体基板と化合物半導体層との界面に光学ギャップの異なる接合が形成され大きな内部電場が形成されることによって、半導体基板の界面には窒化物系化合物半導体の窓を透過した紫外から赤外にわたる広い波長領域で活性部に光を入射させることができ、変換効率を改善することができる。また、例えばp型半導体基板とn型化合物半導体層との間には、中間的な伝導型としてi型の半導体基板やi型の化合物半導体層を設けてもよい。

【0021】例えば、p型シリコン基板に対して、n型Al_xY_{1-x}Ga_{1-y}N／n⁺型Al_xZ₂Ga₂N、i型Al_xY_{1-x}Ga_{1-y}N／n型Al_xZ₂Ga₂N、n型Ga_{1-y}N／n⁺型G

（X、Y及びZは、組成比を表す。）が可能であり、またフェルミエネルギーと伝導帯のエネルギーとの差を大きくすることができる。また、例えば、n型シリコン基板に対して、i型Ga_{1-y}In_z1N／p型Ga₂Y₂In_z2N、p型Ga_{1-y}In_z1N／p⁺型Ga₂Y₂In_z2N、p型Ga_{1-y}In_z1N／p型Ga₂Y₂N、p型Ga_{1-y}In_z1N／p⁺型Al_xZ₂Ga₂N等が可能であり、これにより、タンDEM構造でありながら、それぞれの活性層界面にバリアを持つことがなく、内部で発生した電荷が損失することなく、かつ一方向の内部電場が形成されるため、円滑に分離され外部へ取り出すことができるようになる。微結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、GaAs、GaP、カルコパイライト等に対しても同様な構成が可能である。

【0022】前記化合物半導体層には、水素及び／又はハロゲン元素を0.1～40at om%含有させることができる。前記半導体基板の窒化物系化合物半導体は、単結晶、非晶質、微結晶、多結晶のいずれでもよいが、非晶質の場合は結合欠陥が多く、微結晶や多結晶の場合には、結合欠陥や転位欠陥や結晶粒界の欠陥等が多いため、化合物半導体層中に水素やハロゲン元素等による不活性化が必要である。水素やハロゲン元素を化合物半導体層に含んだ状態とするためには、成膜や後工程を含めて、600℃以下の低温で行われることが好ましい。水素やハロゲン元素は、結晶内の結合欠陥や結晶粒界の欠陥等に取り込まれ電気的な補償を行う。このため光キャリア発生やキャリアの拡散や移動に関係するトラップがなくなり、優れた光電気特性を示すことができる。水素量については、ハイドロジェンフォワードスキタリング（HFS）により絶対値を測定することができ、また、赤外吸収スペクトルによって推定することもできる。

【0023】前記窒化物系化合物半導体は、非晶質でも微結晶あるいは多結晶でもよい。結晶系は立方晶あるいは6方晶系が混合していてもよく、いずれか一つであってもよい。面方位は複数でもよいが、一種類であることが望ましい。更に成長断面は柱状構造をとっていても、平滑な単結晶でもよい。単結晶とは、例えば透過電子線回折パターンや反射電子線回折においてスポット状の輝点が主であり、リング状の回折パターンでなく、ほとんどスポット状に近いものからスポット状、更にストリーク状のもの、またX線回折では一つの面方位がほぼ全体の強度の80%以上を占めているものを指している。

【0024】（その他の層）本発明の半導体素子において、光の出力変換は、半導体接合部の主に窓層側の空乏層内と窓層の下の半導体基板の空乏層側で行われるため、太陽光の最も強い500nmより短波長の光はこの空乏層内に入射できる。光電流への変換は、利用できる光量が増加すれば光電流（Isc）は増加する。一方、

学ギャップの小さい半導体の空乏層内での光吸収では、短波長光の出力変換の損失は大きくなる。そのため有効に光エネルギー変換を行うためには、入射する光の波長に合わせた光学ギャップを持つ空乏層を形成することができる窓層が必要になってくる。このためには最表面の窓層より高いIn濃度を有する中間層を設けることができる。この中間層は複数に分かれていてもよく、光入射の窓層側に向かってIn濃度を減少させることによって、効率よく短波長の光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

【0025】この時、上記p型の半導体基板に対しては、結晶あるいは微結晶の化合物半導体層及び中間層には、n型伝導性を示すC, Si, Ge及びSnから選択される1以上の元素のドーパ量を調節し、光学ギャップの変化とともにフェルミエネルギーを変化させ、連続的に伝導帯と価電子帯のバンドで障壁を発生させないようにすることができる。また、上記n型の半導体基板に対しては、結晶あるいは微結晶の化合物半導体層及び中間層には、p型伝導性を示すBe, Mg, Ca, Zn及びSrから選択される1以上の元素のドーパ量を調節し、光学ギャップの変化とともにフェルミエネルギーを変化させ、連続的に伝導帯と価電子帯のバンドで障壁を発生させないようにすることができる。このようにするためには、中間層にドーパされるC, Si, Ge及びSnから選択される1以上の元素、あるいはBe, Mg, Ca, Zn及びSrから選択される1以上の元素は、化合物半導体層に含まれるこれらの元素の濃度より低くする、即ち、光入射方向に向かって濃度が高くなるようにすればよい。

【0026】本発明の半導体素子は、後述する太陽電池の製造方法（段落番号【0055】～【0062】）と同様の方法により製造することができる。本発明の半導体素子における化合物半導体層及び中間層は、600℃以下で作製されることが好ましい。上記構成の本発明の半導体素子は、耐光性、耐熱性、耐酸化性に優れ、量子効率が広範囲の波長領域で高く、重量当たりの発電量に優れており、光起電力素子としての太陽電池や光センサの他に、フォトダイオード、イメージセンサ、位置センサ、トランジスタ、薄膜トランジスタとして利用することができる。また、太陽電池とフォトダイオード、トランジスタの機能を1つの半導体基板上に実現することもできる。

【0027】〔太陽電池〕

－第1の発明－

第1の発明の太陽電池は、半導体基板上に、単層からなる化合物半導体層を有し、更に必要に応じて、電極等を有してなる。

【0028】（半導体基板）第1の発明の太陽電池における基板は、半導体基板であれば特に制限はないが、特

としては、例えば、微結晶シリコン、多結晶シリコン等からなるものでもよい。また、ガラス、SiO₂等の絶縁層上に、結晶シリコンの薄膜を形成し、結晶シリコン基板とすることもできる。前記結晶シリコン基板は、p型、n型、pn構造、np構造等のいずれであってもよい。シリコン結晶の面方位は、(100)、(110)、(111)等を使用することができる。シリコンは間接遷移半導体であり、吸光係数が小さいため十分な光を吸収するためには基板を厚くする必要がある。結晶シリコン基板の厚みは、通常40μmから1mm程度であり、薄い場合には長波長域での変換効率が低下することがある。

【0029】結晶シリコンの光学ギャップは1.1eVであり、吸収は1100nmに相当するため、光電変換効率は可視領域では低く、青緑黄の太陽光の最も強い波長領域では50～30%以下に低下する。このため太陽電池の高効率化を図るためには、この損失部分を減少するように短波長にバンド端を持つ光導電体を積層することが必要である。

【0030】（化合物半導体層）第1の発明の太陽電池においては、化合物半導体層は単層構造をなしている。本発明の太陽電池は、半導体基板上に、組成式がA₁XGa₁YIn₁ZNWで表される窒化物系化合物半導体を含有する化合物半導体層を有し、該X, Y, Z及びWは組成比を表し、 $0.8 \leq (X+Y+Z)/W \leq 1.2$ 、かつ、 $0.1 \leq Z/(X+Y+Z) \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする。

【0031】前記化合物半導体層は、組成式がA₁XGa₁YIn₁ZNWで表される窒化物系化合物半導体を含有し、N（窒素元素）の組成比に対するAl、Ga、及びInの組成比の合計、即ち $(X+Y+Z)/W$ の値が0.8～1.2であることが必要であり、0.9～1.1であることがより好ましい。 $(X+Y+Z)/W$ の値が0.8未満あるいは1.2を超えると、結合欠陥やダングリングボンドが増え、光導電性が低下する。

【0032】また、前記化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体は、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ち、 $Z/(X+Y+Z)$ の値が0.1～1.0であることが必要であり、0.15～0.9であることがより好ましい。 $Z/(X+Y+Z)$ の値が0.1未満であると、可視光に対し透明となり、変換効率の改善効果は少なくなる。ここで、前記式を満たすためには、前記窒化物系化合物半導体は、Inを必須成分とするが、AlやGaを含んでいなくてもよい。

【0033】本発明においては、光起電力発生の活性部分に光がより多く到達できるようワイドバンドギャップの光導電体を光入力側の窓材として使用することが必要であり、窒化物系の化合物半導体を用いることが必要となる。特に、短波長領域にはInを含んだワイドバンド

ある。例えば、InNの光学ギャップは1.9 eVであり650 nmに相当する。InNの場合には、太陽光の最大放射強度波長の2.6 eV程度の波長に対しては光学ギャップが小さく27%の損失となり、吸収した太陽光の光変換損失が大きい。このため太陽光の可視域の光を有効に電力に変換するためには、InNより光学ギャップの大きい窒化物系化合物半導体を使用することが有効であり、前記本発明で規定する窒化物系化合物半導体が用いられる。

【0034】—第2の発明—

第2の発明の太陽電池は、基板上に、少なくとも2層以上の化合物半導体層を有し、更に必要に応じて、電極等を有してなる。

【0035】（基板）第2の発明の太陽電池における基板は、特に限定されるものではなく、太陽電池の基板として用いられている従来公知の基板を使用することができる。なかでも、前記第1の発明の太陽電池における基板と同様に、結晶シリコンからなるものが、赤外域や長波長の可視光の利用の点で好ましい。

【0036】（化合物半導体層）本発明の太陽電池は、前記基板上に、少なくとも、組成式が $A_{1-x_1}Ga_{y_1}In_{z_1}N_{w_1}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する第1の化合物半導体層、及び組成式が $A_{1-x_2}Ga_{y_2}In_{z_2}N_{w_2}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有する第2の化合物半導体層をこの順に有し、前記X1、Y1及びZ1は組成比を表し、 $0.6 \leq Z1 / (X1 + Y1 + Z1) \leq 1.0$ を満たし、前記X2、Y2及びZ2は組成比を表し、 $0 \leq Z2 / (X2 + Y2 + Z2) \leq 0.9$ を満たし、かつ、Z1及びZ2が $Z2 \leq Z1$ を満たすことを特徴とする。

【0037】前記第1の化合物半導体層は、前記基板に近い側に設けられ、前記第2の化合物半導体層は、前記第1の化合物半導体層上であって、前記基板から離れた側、即ち光入射側に設けられる。第1の化合物半導体層は、組成式が $A_{1-x_1}Ga_{y_1}In_{z_1}N_{w_1}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有し、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ち、 $Z1 / (X1 + Y1 + Z1)$ の値が0.6～1.0であることが必要であり、0.7～0.9であることがより好ましい。 $Z1 / (X1 + Y1 + Z1)$ の値が0.6未満であると、光学ギャップが大きくなり、光変換損失が大きくなる。ここで、前記式を満たすためには、前記窒化物系化合物半導体は、Inを必須成分とするが、AlやGaを含んでいなくてもよい。

【0038】また、第2の化合物半導体層は、組成式が $A_{1-x_2}Ga_{y_2}In_{z_2}N_{w_2}$ で表される窒化物系化合物半導体を含有し、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ち、 $Z2 / (X2 + Y2 + Z2)$ の値が0～0.9であることが必要であり、0～0.8であるこ

と、0.9を超えると、第1の化合物半導体層の光学ギャップとの差がなくなり、効果が少なくなる。ここで、第2の化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体は、前記第1の化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体と異なり、Inを必須成分としなくてもよい。

【0039】また、第1の化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体におけるInの組成比（Z1）と、第2の化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体におけるInの組成比（Z2）とは、 $Z2 \leq Z1$ の関係を満たすことが必要である。Z1及びZ2が、 $Z2 > Z1$ の関係であると、下層への光透過量が減少し、光変換損失が増大してしまう。

【0040】シリコン基板上に、化合物半導体層を1層形成した場合には、400～600 nmの広い可視領域では吸収しない領域あるいは損失の大きい領域のいずれかが発生し、全体の放射光量の電気への非変換割合が増加してしまうことがあるため、本発明のように化合物半導体層を2層以上形成することがより好ましい。この場合には、太陽光の入射側の光学ギャップが大きくなるように、化合物半導体層を積層することにより、変換効率を最大とすることができる。本発明の太陽電池は、前記第1の化合物半導体層上に前記第2の化合物半導体層を有しているため、吸収されても電気に変換されない部分を最小限にすることができる。

【0041】前記第1の発明及び第2の発明の太陽電池において、化合物半導体層の組成は、X線光電子分光装置、オージェ分光装置、エレクトロンマイクロプローブ、ラザフォードバックスキャタリング（RBS）、二次イオン質量分析計等を用いて測定することができる。但し、深さ方向をエッチングしながら分析をする場合には、IIIA族元素と窒素とのエッチング速度が異なるため、測定結果に注意する必要がある。測定方法としては、ラザフォードバックスキャタリング法が好ましい。

【0042】前記第1の発明及び第2の発明の太陽電池において、化合物半導体層は、50 atom%以下の水素を含んでいてもよい。微量の水素は、低温では結晶内の結合欠陥等に取り込まれ電氣的な補償を行う。このため特に光電気特性は良好となる。水素量については、ハイドロジェンフォワードスキャタリング（HFS）により絶対値を測定することができ、赤外吸収スペクトルによって推定することもできる。

【0043】前記第1の発明及び第2の発明の太陽電池において、化合物半導体層に含有される窒化物系化合物半導体は、非晶質、微結晶、多結晶等のいずれであってもよい。結晶性の場合には、結晶系は実質的に立方晶あるいは六方晶系のいずれか1つであり、面方位が1種類であることが好ましい。更に、成長断面は柱状構造をとっていても、平滑な単結晶でもよい。窒化物系化合物半導体は結晶性、非晶質、微結晶、多結晶等のいずれであ

子線回折においてスポット状の輝点が主であり、リング状の回折パターンでなく、ほとんどスポット状に近いものからスポット状、更にストリーク状のもの、またX線回折では1つの面方位が、ほぼ全体の強度の80%以上を占めているものを指している。

【0044】前記第1の発明及び第2の発明の太陽電池において、前記基板上に、直接、化合物半導体層を形成する場合、基板との間に半導体接合を作ることによって好ましい。即ち、前記基板の伝導型と前記基板に接する化合物半導体層の伝導型とが異なることが好ましい。例えば、n型の基板の上にはp型の化合物半導体層、p型の基板の上にはn型の化合物半導体層を形成することが好ましい。このようにすることによって、基板と化合物半導体層との界面に光学ギャップの異なる接合が形成され、大きな内部電場が形成されることによって、広い波長領域で変換効率を改善することができる。また、第2の発明の太陽電池においては、例えば、前記p型の基板とn型の化合物半導体層との間には、中間的な伝導型としてi型の基板やi型の化合物半導体層を設けてもよい。

【0045】また、第2の発明の太陽電池において、半導体接合を持つ基板の場合には、この上に半導体接合を有する化合物半導体層を設けることができる。例えば、pn型の基板に対してはpn接合を持った化合物半導体層を、np型の基板に対してはnp接合を持った化合物半導体層を積層することができる。基板上に設けた接合を持つ1層目の化合物半導体層の上に、更にIn濃度の低い半導体接合を有する2層目の化合物半導体層を積層することができる。また、前記1層目の化合物半導体層と前記2層目の化合物半導体層との間に、In濃度がこれらの層のIn濃度の間の値を有する化合物半導体層を設けてもよい。

【0046】異なる吸収波長領域を持つ化合物半導体層を設ける場合、それらの互いの接合面でトンネル接合を形成し、そのトンネル接合での電荷の中和を円滑にするように、この接合を急峻なドーピングプロファイルで作製する必要がある。このため界面でのドーピングガスの切り換えを鋭く行い、また成膜後の拡散のため低温で成膜することが好ましい。

【0047】また、完全なトンネル接合とならない場合には、化合物半導体層の間に障壁が発生してしまう。このような場合には、障壁が発生させないように光学ギャップの変化に伴い、例えば、光学ギャップを表面側（光入射側）に大きくする場合には、フェルミエネルギーと伝導帯のエネルギーとの差を逆に小さくするように各層を設けることができる。このためには、基板のすぐ上に、該基板の伝導型と異なる伝導型の化合物半導体層を設け、その層上に化合物半導体層を光の入射側に光学ギャップを大きくするように設置し、かつ伝導型を制御す

る。更に伝導型を制御する元素の種類を変えてもよい。

【0048】例えば、p型基板に対して、n型GaY₁In_{z1}N/n⁺型GaY₂In_{z2}Nや、i型GaY₁In_{z1}N/n⁺型GaY₂In_{z2}Nや、n型GaY₁In_{z1}N/n⁺型GaY₂Nや、n型GaY₁In_{z1}N/n⁺型Al_{x2}GaY₂N等が可能であり、フェルミエネルギーと伝導帯のエネルギーとの差を大きくすることもできる。また、例えば、n型基板に対して、i型GaY₁In_{z1}N/p型GaY₂In_{z2}Nや、p型GaY₁In_{z1}N/p⁺型GaY₂In_{z2}Nや、p型GaY₁In_{z1}N/p型GaY₂Nや、p型GaY₁In_{z1}N/p⁺型Al_{x2}GaY₂N等の組み合わせが可能であり、このようにすることによってタンDEM構造でありながら、それぞれの化合物半導体層界面にバリアを持つことがなく、内部で発生した電荷が損出することなく、かつ、一方向の内部電場が形成されるため、円滑に分離され外部へ取り出すことができるようになる。

【0049】前記第1の発明及び第2の発明の太陽電池において、化合物半導体層には、伝導型を制御する元素をドーピングすることができる。ドーピング用ガスはIIIA族元素を含む有機金属化合物と混合してもよいし別々に導入してもよい。また前記有機金属化合物と同時に導入してもよいし、連続導入でもよい。

【0050】n型用の元素としては、IA族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は1）のLi、IB族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は11）のCu、Ag及びAu、IIA族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は2）のMg、IIB族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は12）のZn、IVA族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は14）のC、Si、Ge、Sn及びPb、VIA族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は16）のS、Se及びTeを用いることができる。中でもC、Si、Ge及びSnが電荷担体の制御性の点から好ましい。

【0051】p型用の元素としては、IA族のLi、Na及びK、IB族のCu、Ag及びAu、IIA族のBe、Mg、Ca、Sr、Ba及びRa、IIB族のZn、Cd及びHg、IVA族のC、Si、Ge、Sn及びPb、VIA族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は16）のS、Se及びTe、VIB族（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は6）のCr、Mo及びW、VIII族のFe（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は8）、Co（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は9）、Ni（IUPACの1989年無機化学命名法改訂版による族番号は10）等を用いることができる。中でもBe、Mg、Ca、Zn及びSrが電荷担体の制御性の点から好ましい。

じものを低温度で使用することができる。

【0053】また、層中の水素が、ドーパントに結合し不活性化しないようにする必要があり、欠陥準位をパッシベーションするための水素をドーパントよりもIIIA族元素及び窒素元素に選択的に結合させる観点から、n型用の元素としては、特に、C、Si、Ge及びSnが好ましく、p型用の元素としては、特に、Be、Mg、Ca、Zn及びSrが好ましく、i型用の元素としては、特に、Be、Mg、Ca、Zn及びSrが好ましい。

【0054】ドーピングにはn型用としては、SiH₄、Si₂H₆、GeH₄、GeF₄、SnH₄を、p型用としては、BeH₂、BeCl₂、BeCl₄、シクロペンタジエニルマグネシウム、ジメチルカルシウム、ジメチルストロンチウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等を、i型用としては、p型用の元素と同じ化合物を、ガス状態で使用することができる。また、ドーピング元素を元素のまま層中に拡散させたり、イオンとして層中に取り込ませることもできる。

【0055】〔太陽電池の製造方法〕次に、本発明の太陽電池の製造方法について、図を用いて説明する。図1には、本発明の太陽電池の製造装置の概略構成が示されている。この製造装置によれば、基板上に化合物半導体層を好適に作製することができる。この太陽電池製造装置は、円筒状の反応器1と、反応器1と上部開口を介して連続する第1及び第2の原料活性化—供給部13、14と、反応器1と下部開口を介して連続し、且つ反応器1内のガスを排気するための排気管2と、反応器1内に配置され、且つ基板を支持するための基板ホルダー3と、基板ホルダー3の基板設置面側とは反対側に配置されたヒーター4と、を備える。

【0056】第1及び第2の原料活性化—供給部13、14は、それぞれ、反応器1と連通し且つ反応器1の径方向外側に配置された円筒状の石英管5、6と、これら石英管5、6の反応器1とは反対側と連通するガス導入管9、10とを備える。第1の原料活性化—供給部13は、更に石英管5と交差するように配置されたマイクロ波導波管8と、石英管5とマイクロ波導波管8との交差位置より反応器1側で石英管5と連続するガス導入管11とを備える。マイクロ波導波管8は筐体状であり、その中を石英管5が貫通している。また、第2の原料活性化—供給部14では、マイクロ波放電管8の代わりに高周波コイル7が使用され、高周波コイル7は石英管6の外周に巻き付けられ、図示しない高周波発振器に接続されている。

【0057】そして、第1及び第2の原料活性化—供給部13、14のガス導入管9、10、11、12は原料ガスを供給する図示しない原料供給手段としてのポンプ等によってそれぞれ接続されている。更にガス導入管11、12は原料ガスを反応器1内に供給する図示しない放電調整器

(マスフローコントローラ)(図示せず)が接続されている。また、マイクロ波導波管8は図示しないマグネトロンを用いたマイクロ波発振器に接続されており、石英管5内で放電させる。更に、排気管2は図示しない排気手段としてのポンプに接続されており、反応器1内を略真空まで排気可能とする。

【0058】この装置において、窒素元素源として、例えば、N₂を用いガス導入管9から石英管5に導入する。マグネトロンを用いたマイクロ波発振器(図示せず)に接続されたマイクロ波導波管8にマイクロ波が供給され、石英管5内に放電を発生させる。別のガス導入管10から、例えばH₂を石英管6に導入する。高周波発振器(図示せず)から高周波コイル7に高周波を供給し、石英管6内に放電を発生させる。放電空間の下流側より例えばトリメチルガリウムをガス導入管12より導入することによって、基板上に窒化ガリウム化合物半導体を成膜することができる。

【0059】基板温度は100～600℃程度である。基板温度が高い場合及び/又はIIIA族元素の原料ガスの流量が少ない場合には微結晶になりやすい。基板温度が300℃より低い場合にはIIIA族原料ガスの流量が少ない場合に微結晶となりやすく、基板温度が300℃より高い場合にはIIIA族元素の原料ガスの流量が低温条件よりも多くても微結晶となりやすい。また、例えばH₂放電を行った場合には行わない場合よりも微結晶化を進めることができる。トリメチルガリウムの代わりに、例えば、インジウム、アルミニウムを含む有機金属化合物を用いることもでき、また混合することもできる。また、これらの有機金属化合物は、ガス導入管11から別々に導入してもよい。

【0060】また、C、Si、Ge及びSnから選択される1以上の元素を含むガス、あるいはBe、Mg、Ca、Zn及びSrから選択される1以上の元素を含むガスを放電空間の下流側(ガス導入管11又はガス導入管12)から導入することによってn型、p型等の任意の伝導型の非晶質又は微結晶若しくは結晶の化合物半導体層を得ることができる。Cの場合には条件によっては有機金属化合物の炭素を使用してもよい。

【0061】上記装置において放電エネルギーにより形成される活性窒素あるいは活性水素を独立に制御してもよく、NH₃のような窒素原子と水素原子とを同時に含むガスを用いてもよい。更にH₂を加えてもよい。また、前記有機金属化合物から活性水素が遊離生成する条件を用いることもできる。このようにすることによって、基板上には活性化されたIIIA族元素の原子、窒素原子が制御された状態で存在し、かつ水素原子がメチル基やエチル基をメタンやエタン等の不活性分子にするため低温にも拘わらず炭素が入らず、膜欠陥が抑えられた非晶質膜又は微結晶膜若しくは結晶膜を生成することが

【0062】上記装置における原料活性化—供給部の活性化方法としては、直流放電、低周波放電、高周波放電、マイクロ波放電、エレクトロンスaikロトロン共鳴方式、ヘリコンプラズマ方式のいずれであってもよく、また加熱フィラメントによるものでもよい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、高周波放電の場合、誘導結合形でも、容量形でもよい。1つの空間において、2種以上の活性化方法を用いる場合には、同じ圧力で同時に放電が生起できるようにする必要があり、マイクロ波導波管内（又は高周波導波管内）と石英管内（又は反応器内）とに圧力差を設けてもよい。またこれらの圧力を同一とする場合、異なる原料活性化手段、例えば、マイクロ波放電と高周波放電とを用いることによって活性種の励起エネルギーを大きく変えることができ、これによって膜質を制御することができる。本発明においては、反応性蒸着法やイオンプレーイング、リアクティブスパッター等、少なくとも水素が活性化された雰囲気中で成膜を行うことも可能である。

【0063】本発明の太陽電池は、基板上に前述した方法によって化合物半導体層を形成することができる。本発明の太陽電池は、最も簡単にはショットキー障壁での光起電力を発生することができる。更に、p型とn型あるいはp型とi型とn型からなる層を積層形成することにより、より効率のよい太陽電池とすることができる。

【0064】基板上に窒化物系化合物半導体を含む化合物半導体層を形成した本発明の太陽電池は、超高効率太陽電池であり、更に、耐光性、耐熱性、耐酸化性に優れ、重量当たりの発電量に優れており、携帯機器や自動車等に用いられ、更に住宅用、宇宙用と広範な利用を可能とする。

【0065】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）洗浄した面方位（100）の抵抗率が $2\Omega\text{cm}$ のp型Si基板をホルダー3に載せ、排気管2を介して反応器1内を真空排気後、ヒーター4により基板を 380°C に加熱した。N₂ガスを第1の原料活性化—供給部13のガス導入管9より直径25mmの石英管5内に 2000scm 導入し、マイクロ波導波管8を介して2.45GHzのマイクロ波を出力250Wにセットしチューナでマッチングを取り、放電を行った。この時の反射波は0Wであった。一方、H₂ガスを第2の原料活性化—供給部14のガス導入管10より直径30mmの石英管6内に 500scm 導入した。13.56MHzの高周波の出力を100Wにセットした。反射波は0Wであった。この状態で第1の原料活性化—供給部13のガス導入管11より 0°C で保持されたトリメチルガリウム（TMGa）の蒸気を窒素をキャリアガスとして

通して 1scm 導入した。更に、水素希釈したシランを $1\text{atom}\%$ になるように導入した。この時バトロノ真空計で測定した反応圧力は 65Pa であった。成膜を60分行い、 $0.1\mu\text{m}$ のSiドープ水素化GaN層（n型化合物半導体層）をp型Si基板上に直接作製した。

【0066】このGaN層の水素組成をHFS（ハイドロジェン・フォワード・スキャタリング）により測定したところ $5\text{atom}\%$ であった。この層の光学ギャップは 3.2eV で、 380nm より長波長は完全に透過した。この上に透明導電性電極のITOをスパッターで形成し、半導体素子を作製した。この半導体素子を太陽電池として用いた場合、光電流スペクトルを $300\sim 800\text{nm}$ で測定したところ、長波長から 400nm まで量子効率是一定であり、 360nm まで高い感度を有していることがわかった。光起電力は 0.6V であった。このことは上記Siドープ水素化GaN層が窓層として優れた機能を有していることを示している。

【0067】（実施例2）実施例1と同じ基板を用い、第2の原料活性化—供給部14のガス導入管12より 20°C で保持したトリメチルアルミニウム（TMAI）をGaに対して $1/5$ になるように導入した以外は、実施例1と同様の方法により、n型のSiドープ水素化AlGaN層（組成式は、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ ）をp型Si基板上に直接作製した。このp型Si基板上に成膜したn型AlGaN層のX線回折パターンを測定したところ、六方晶の（0001）面が成長したことがわかった。この半導体素子を太陽電池として用いた場合、光電流スペクトルを $300\sim 800\text{nm}$ で測定したところ、長波長から 380nm まで量子効率是一定であり、 340nm まで高い感度を有し、紫外線領域の光も十分に利用することができることがわかった。光起電力は 0.6V であった。このことは上記Siドープ水素化AlGaN層が窓層として優れた機能を有していることを示している。

【0068】（実施例3）洗浄された面方位（100）のp型GaAs基板を用い、この上に実施例2と同様の方法により、n型のSiドープ水素化AlGaN層を作製した。この半導体素子を太陽電池として用いた場合、光電流スペクトルを $300\sim 800\text{nm}$ で測定したところ、長波長から 380nm まで量子効率是一定であり、 340nm まで高い感度を有し、紫外線領域の光も十分に利用することができることがわかった。光起電力は 0.7V であった。このことは上記Siドープ水素化AlGaN層が窓層として優れた機能を有していることを示している。

【0069】（実施例4）洗浄したソーダガラスの上にMoをスパッタにより $1\mu\text{m}$ 形成し、その上に、同時蒸着法で形成した $2\mu\text{m}$ の多結晶p型CuInSe₂基板を用い、この上に実施例2と同様の方法により、n型の

素子を太陽電池として用いた場合、光電流スペクトルを300~800nmで測定したところ、長波長から380nmまで量子効率是一定であり、340nmまで高い感度を有し、紫外線領域の光も十分に利用することができることがわかった。光起電力は0.7Vであった。このことは上記Siドープ水素化AlGaIn層が窓層として優れた機能を有していることを示している。

【0070】（実施例5）洗浄した面方位（100）のp型Si基板を基板ホルダー3に載せ、排気管2を介して反応器1内を真空排気後、ヒーター4により基板を400℃に加熱した。N₂ガスを第1の原料活性化供給部13のガス導入管9より直径25mmの石英管5内に1000sccm導入し、マイクロ波導波管8を介して2.45GHzのマイクロ波を出力250Wにセットしチューナでマッチングを取り、放電を行った。この時の反射波は0Wであった。一方、H₂ガスを第2の原料活性化供給部14のガス導入管10より直径30mmの石英管6内に200sccm導入した。13.56MHzの高周波の出力を100Wにセットした。反射波は0Wであった。この状態で第1の原料活性化供給部13のガス導入管11より0℃で保持されたトリメチルガリウム（TMGa）の蒸気を窒素をキャリアガスとして用い、バブリングしながらマスフローコントローラーを通して1sccm導入した。20℃に保持されたトリメチルインジウム（TMIn）の蒸気を窒素をキャリアガスとして、第2の原料活性化供給部14のガス導入管12より0.1sccm導入した。この時バロトン真空計で測定した反応圧力は65.5Paであった。成膜を60分行い、0.3μmのGaInN層（窒化物系化合物半導体の組成式は、Ga_{0.8}In_{0.2}N）をp型Si基板上に直接作製した。

【0071】このGaInN層の組成をRBS（ラザフォード・バックスキャタリング）により測定したところ、窒素元素の組成比に対するIIIA族元素の組成比の合計、即ち（Ga+In）/Nの値は0.95であった。また、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ちIn/（Ga+In）の値は0.2であった。この層の光学ギャップは2.6eVで、理論変換効率は30%以上であった。このundopedのGaInN層はn型であり、この組み合わせ、即ちp型Si基板に対してn型GaInN層（組成式は、Ga_{0.8}In_{0.2}N）は、接合時に接合部に伝導帯に障壁を作らず、また価電子帯にも障壁を作らず、電子正孔ともに障壁を作らず、発生した電流をすみやかに輸送することができる。AM1.0の光を照射して、デジタルマルチメータ4140B（ヒュレットパッカード社製）により、光起電力特性を測定したところ変換効率は15%であり、光起電力は1.2Vと高かった。

【0072】（実施例6）実施例5と同じ基板を用い、

素希釈したシランを1000ppm導入した以外は、実施例5と同様の方法により、p型Si基板上にn型にドーピングしたGaInN層を形成した。このGaInN層の組成は実施例1と同じであった。p型Si基板に対してn型GaInN層（組成式は、Ga_{0.8}In_{0.2}N）は、接合時に接合部に伝導帯に障壁を作らず、また価電子帯にも障壁を作らず、電子正孔ともに障壁を作らず、発生した電流をすみやかに輸送することができる。このp型Si基板上に成膜したn型GaInN層のX線回折パターンを測定したところ、六方晶の（0001）面が成長したことがわかった。AM1.0の光を照射して、上記と同じ装置により光起電力特性を測定したところ変換効率は17%であり、光起電力は1.5Vと高かった。

【0073】（実施例7）実施例5と同じ基板を用い、実施例5と同じ方法で基板温度を400℃とし、N₂ガスを第1の原料活性化供給部13のガス導入管9より直径25mmの石英管5内に1000sccm導入し、マイクロ波導波管8を介して2.45GHzのマイクロ波を出力250Wにセットしチューナでマッチングを取り、放電を行った。この時の反射波は0Wであった。一方、H₂ガスを第2の原料活性化供給部14のガス導入管10より直径30mmの石英管6内に200sccm導入した。13.56MHzの高周波の出力を100Wにセットした。反射波は0Wであった。この状態で第1の原料活性化供給部13のガス導入管11より0℃で保持されたトリメチルガリウム（TMGa）の蒸気を窒素をキャリアガスとして用い、バブリングしながらマスフローコントローラーを通して1sccm導入した。一方、20℃に保持され、水素希釈したシランを1000ppm導入したトリメチルインジウム（TMIn）の蒸気を窒素をキャリアガスとして、第2の原料活性化供給部14のガス導入管12より2sccm導入した。更に、第1の原料活性化供給部13のガス導入管11より水素希釈したシランを1000ppm導入した。この時バロトン真空計で測定した反応圧力は65.5Paであった。成膜を60分行い0.3μmのn型GaInN層（組成式はGa_{0.3}In_{0.7}N）をp型Si基板上に直接作製した。

【0074】このGaInN層の組成をRBS（ラザフォード・バックスキャタリング）にて測定したところ、窒素元素の組成比に対するIIIA族元素の組成比の合計、即ち（Ga+In）/Nの値は0.99であった。また、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ちIn/（Ga+In）の値は0.7であり、光学ギャップは2.1eVであった。

【0075】続いて、第1の原料活性化供給部13のガス導入管11より、0℃で保持されたトリメチルガリウム（TMGa）の蒸気を窒素をキャリアガスとして用

して1 s c c m導入した。一方、20℃に保持されたトリメチルインジウム(TMI n)の蒸気を窒素をキャリアガスとして、第2の原料活性化供給部14のガス導入管12より0.5 s c c m導入した。更に、第2の原料活性化供給部14のガス導入管14より水素希釈したシランを3000 ppm導入した。この時バトロノ真空計で測定した反応圧力は65.5 Paであった。成膜を30分行い、上記0.3 μmのn型GaInN層(組成式はGa_{0.3}In_{0.7}N)上に、n型にドーピングした0.1 μmのGaInN層(組成式はGa_{0.7}In_{0.3}N)を作製した。

【0076】このGaInN層の組成をRBS(ラザフォード・バックスキャタリング)にて測定したところ、窒素元素の組成比に対するIIIA族元素の組成比の合計、即ち(Ga+In)/Nの値は0.99であり、IIIA族元素の組成比の合計に対するInの組成比、即ちIn/(Ga+In)の値は0.3であった。また、光学ギャップは2.5 eVであった。p型Si基板に対してn型GaInN層(組成式はGa_{0.3}In_{0.7}N)は、接合時に接合部に伝導帯にバリアを作らず、また価電子帯にもバリアを作らず、更に、その層上に設けられたn型GaInN層(組成式はGa_{0.7}In_{0.3}N)に対しても、電子正孔ともに障壁を作らず、かつ内部電場を生成し、発生した電流をすみやかに輸送することができる。この組み合わせによって得られる理論変換効率は45%となった。AM1.0の光を照射して、上記と同じ装置により光起電力特性を測定したところ変換効率は20%であり、光起電力は1.2 Vと高かった。

【0077】(実施例8)洗浄した面方位(100)のn型Si基板を用い、この基板の上に実施例7と同様の方法により、2層のGaInN層を形成した。但し、n型Si基板に接する第1のGaInN層には、水素希釈したシランの代わりにシクロペンタジエニルMgを2000 ppm導入し、第1のGaInN層上に設けられた第2のGaInN層には、水素希釈したシランの代わりにシクロペンタジエニルMgを5000 ppm導入した。これら第1及び第2のGaInN層は、p型となった。n型Si基板に対してp型GaInN層(組成式はGa_{0.3}In_{0.7}N)は、接合時に接合部に伝導帯にバリアを作らず、また価電子帯にもバリアを作らず、更に、その層上に設けられたp型GaInN層(組成式はGa_{0.7}In_{0.3}N)に対しても、電子正孔ともに障壁を作らず、かつ内部電場を生成し、発生した電流をすみやかに

輸送することができる。この組み合わせによって得られる理論変換効率は45%となった。AM1.0の光を照射して、上記と同じ装置により光起電力特性を測定したところ変換効率は22%であり、光起電力は1.2 Vと高かった。

【0078】(実施例9)洗浄した面方位(100)のp型Si基板を用い、この基板の上に実施例7と同様の方法により、2層のGaInN層を形成した。但し、p型Si基板に接する第1のGaInN層には、水素希釈したシランの代わりにシクロペンタジエニルMgを1000 ppm導入し、第1のGaInN層上に設けられた第2のGaInN層には、水素希釈したシランを5000 ppm導入した。ここで第1のGaInN層はi型となり、第2のGaInN層はn型となった。p型Si基板に対してi型GaInN層(組成式はGa_{0.3}In_{0.7}N)は、接合時に接合部に伝導帯にバリアを作らず、また価電子帯にもバリアを作らず、更に、その層上に設けられたn型GaInN層(組成式はGa_{0.7}In_{0.3}N)に対しても、電子正孔ともに障壁を作らず、かつ内部電場を生成し、発生した電流をすみやかに輸送することができる。この組み合わせによって得られる理論変換効率は45%となった。AM1.0の光を照射して、上記と同じ装置により光起電力特性を測定したところ変換効率は20%であり、光起電力は1.3 Vと高かった。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、低コストで、高効率であり、しかも安全で長寿命な半導体素子及び太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体素子及び太陽電池の製造装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 排気管
- 3 基板ホルダー
- 4 ヒーター
- 5, 6 石英管
- 7 高周波コイル
- 8 マイクロ波導波管
- 9~12 ガス導入管
- 13 第1の原料活性化供給部
- 14 第2の原料活性化供給部

【図1】

